

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 00392

(54)

Masses d'étanchéité à base de silicones.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 09 K 3/10; C 08 K 5/51; C 08 L 83/04.**

(22)

Date de dépôt **9 janvier 1979, à 13 h 52 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 19 janvier 1978, n. P 28 02 170.7 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 17-8-1979.

(71)

Déposant : **TEROSON G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.**

(72)

Invention de : **Georg Schwebel.**

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Marc-Roger Hirsch, Conseil en brevets.**

La présente invention concerne des masses d'étanchéité à base de silicones.

On utilise de plus en plus des masses d'étanchéité à base de silicones notamment dans le domaine de la construction, par exemple dans la construction de fenêtres, pour l'assemblage d'éléments en béton préfabriqué et pour l'installation d'appareils sanitaires. Ces masses d'étanchéité contiennent des diorganopolysiloxanes comportant des groupes extrêmes réactifs (dans la plupart des cas, des groupes hydroxyles) qui ont des viscosités de 100 à 500 000 cPo. Le polymère de base le plus fréquemment employé est le diméthylpolysiloxane. En outre, les masses d'étanchéité connues contiennent des diorganopolysiloxanes à groupes extrêmes saturés (par exemple avec des groupes méthyles), ces substances étant appelées des huiles de silicones, de viscosités comprises entre 10 000 cPo à 20°C, et jouant le rôle de plastifiants. Ces masses d'étanchéité contiennent comme autres composants des agents thixotropiques tels que des silices pyrogènes à forte dispersion ainsi que des charges et des pigments, comme du carbonate de calcium (précipité), de la farine de quartz, du bioxyde de titane, de l'oxyde ferrique et des substances semblables. En outre, on utilise généralement des agents adhésifs, par exemple, le triacétoxysilane de vinyle, et des stabilisateurs, comme par exemple, des tamis moléculaires ou également des polyglycols.

Enfin, les masses d'étanchéité à base de silicones doivent contenir encore un agent de réticulation et il est alors recommandé d'utiliser en pratique notamment les quatre systèmes suivants:

1. acétoxysilanes, de préférence triacétoxysilane de méthyle,
2. aminosilanes, de préférence méthyltris(cyclohexylamino)-silane et/ou méthyltris(sec.-butylamino)-silane,
3. cétoximes, par exemple méthyltris(sec.-butanonoximi)-silane, et
4. benzamides, par exemple méthyléthoxybis(N-méthyl)-benzamidossilane.

En plus des agents de réticulation précités, on peut utiliser des accélérateurs, des catalyseurs et des substances semblables, par exemple, du dibutyldiacétate d'étain, du dibutyldilaurate d'étain, des complexes organosilanoxytitanes, des amines tertiaires et des substances similaires.

Les masses d'étanchéité initialement plastiques sont préparées à l'écart de l'air et de l'humidité et elles sont introduites dans des récipients fermés de façon étanche à l'air, p.ex. des cartouches en aluminium, en matière plastique ou en carton enroulé. Lors de leur utilisation, les masses d'étanchéité plastiques, réalisées et emballées de la manière précitée, sont extirpées du récipient fermé de façon étanche à l'air en opérant manuellement ou avec de l'air comprimé de façon que, lors d'un libre contact avec l'humidité de l'air

environnant, elles forment par réticulation des joints de silicones élastomères solides. On connaît également des masses de silicones à deux composants qui sont utilisées, par exemple, dans la construction de moules et qui se composent d'un organopolysiloxane bifonctionnel, d'un plastifiant, ainsi que d'une faible
5 quantité d'eau comme premier composant et d'un durcisseur comme second composant. Après mélange des deux composants, il se produit le durcissement désiré au bout d'un temps court. Aussi bien pour des masses à un composant que pour des masses à deux composants, l'huile de silicones servant de plastifiant n'est chimiquement pas liée après le processus de durcissement et de réticulation, mais elle est
10 incorporée physiquement au polymère.

On a déjà cherché à remplacer la fraction d'huile de silicones, intervenant dans de telles masses d'étanchéité durcissant sous l'effet de l'humidité, complètement ou partiellement par d'autres matières. Ainsi, par exemple, on a proposé pour remplacer l'huile de silicones, par exemple, des huiles de paraffines,
15 du di(éthylhexyl)adipate, ainsi que des polybutènes de faible poids moléculaire (cf. la demande de brevet en République Fédérale d'Allemagne divulguée sous le No. 23 64 856). Ces plastifiants ne sont cependant pas parfaitement compatibles avec les organopolysiloxanes, qui servent de matières de base pour les masses d'étanchéité. Cela est déjà mis en évidence notamment par le fait qu'une addi-
20 tion de quelques pourcents des plastifiants précités provoque une turbidité ou une apparence laiteuse des polymères. Cet effet limite les possibilités d'application des polybutènes par le fait que:

1. on ne peut utiliser qu'une quantité relativement faible de diluants,
2. cette dilution convient évidemment pour des masses pigmentées, mais non
25 pour des masses transparentes.

Ces inconvénients sont déjà connus dans leur principe, et on a pour cette raison proposé d'utiliser des huiles aromatiques, telles que par exemple de l'isooctylbenzol ou ses oligomères, qui sont compatibles avec des polymères de silicones aussi bien avant qu'après le durcissement. Cependant, ces plas-
30 tifiants sont volatils, de sorte qu'il se produit déjà à des températures assez élevées une perte en poids très importante (par exemple de 30% au bout de 6 jours à 70°C); simultanément, il se produit un très fort jaunissement lors d'une libre action des intempéries, ou bien sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet, de sorte que ces plastifiants ne permettent également pas de
35 remplacer complètement les huiles de silicones, bien que ces dernières soient coûteuses.

L'invention a en conséquence pour but de fournir un plastifiant très peu volatil et autant que possible incolore, qui soit compatible avec les polymères

de silicones précitées ainsi qu'avec les huiles de silicones

Dans le domaine des matières plastiques et du caoutchouc, on connaît déjà de nombreux plastifiants, utilisés notamment pour la plastification du chlorure de polyvinyle et des caoutchoucs naturel et synthétique. Parmi les plastifiants
5 les plus avantageux dans le domaine des esters d'acide phosphorique, on peut citer, par exemple, le phosphate de tributyle, le phosphate de trioctyle, le phosphate de triphényle, le phosphate de tricrésyle, le phosphate de trichloroéthyle, le phosphate de diphényloctyle, le phosphate de diphénylxylényle, le phosphate de diphénylcrésyle, le phosphate de tributoxyéthyle, le phosphate
10 de diphénylisodécyle, et similaires.

D'une manière surprenante, on a trouvé que, parmi ces plastifiants connus, l'un d'eux, notamment le trioctylphosphate, convenait particulièrement bien pour résoudre les problèmes définis ci-dessus, et apportait simultanément
15 d'autres avantages techniques alors que tous les autres, même en faibles quantités d'addition, ne sont pas miscibles ou compatibles avec les polymères de silicones.

L'invention a en conséquence pour but de fournir une masse d'étanchéité aux silicones à un composant, durcissant par action d'humidité et à base d'organopolysiloxanes comportant des groupes extrêmes réactifs, de plastifiants
20 et d'additifs classiques et qui contient comme agents de réticulation des acétoxysilanes, des aminosilanes ou des cétoximes, masse caractérisée en ce qu'elle contient comme plastifiants un mélange de:

- 0 à 75% en poids d'huile de silicones, et de
- 100 à 25% en poids de phosphate de trioctyle.

25 Il est particulièrement avantageux d'utiliser des masses d'étanchéité qui contiennent de:

- 25 à 75%, notamment de 25 à 50% en poids d'huile de silicones, et de
- 75 à 25%, notamment de 75 à 50% en poids de phosphate de trioctyle.

Rapportée à 100 parties en poids de l'organopolysiloxane réactif, la teneur en
30 plastifiant des masses d'étanchéité selon l'invention peut être comprise entre environ 10 et 150 parties en poids, alors que, dans les masses d'étanchéité classiques, on est limité à environ 100 parties en poids de plastifiant pour 100 parties en poids de polymère.

Avantageusement, on utilise de 20 à 50 parties en poids de plastifiant pour
35 100 parties en poids de polymère.

L'invention a en outre pour objet des masses de moulage aux silicones à deux composants, qui sont à base :

a) d'organopolysiloxanes bifonctionnels, de plastifiants et d'additifs classiques, et

b) de durcisseurs,

lesdites masses étant caractérisées en ce qu'elles contiennent comme plastifiant

5 un mélange formé de 0 à 75% en poids d'une huile de silicone, et de

100 à 25% en poids de phosphate de trioctyle.

Les masses de moulage contiennent de préférence de 20 à 50 parties en poids de plastifiant pour 100 parties en poids de polymère.

10 Le phosphate de trioctyle présente de façon surprenante une très bonne compatibilité avec les polysiloxanes; il ne s'agit pas, dans ce cas, d'une compatibilité apparente basée sur un indice de réfraction identique, car les indices donnent lieu à de trop fortes différences: en effet, des diorganopolysiloxanes avec et sans groupes extrêmes réactifs ont un indice de 1,405 à 20°C
15 alors que, par contre, le phosphate de trioctyle a un indice de 1,444 à 20°C. La compatibilité est établie aussi bien avec des organopolysiloxanes à groupements OH réactifs de viscosités comprises entre 5000 et 500 000 cPo à 20°C qu'à des polysiloxanes non-réactifs (huile de silicones) de viscosités comprises entre 35 et 5000 cPo à 20°C et, en outre, à des organopolysiloxanes phényl-
20 substitués, les agents de réticulation ou les combinaison d'agents de réticulation indiqués ci-dessus n'altérant pas la compatibilité.

Comme agents appropriés de réticulation des masses d'étanchéité selon l'invention, il est particulièrement judicieux d'employer des acétoxysilanes, des aminosilanes et des cétoximes (cf. ci-dessus rubriques 1 à 3), alors que des
25 durcisseurs à base de benzamides donnent de moins bons résultats. On utilise environ 2 à 8% en poids d'agent de réticulation, ces valeurs étant rapportées au poids total. En considérant le poids du polymère de silicone réactif, la teneur en agent de réticulation est comprise entre environ 3 et 10%.

Pour des masses à deux composants, il s'est avéré particulièrement approprié
30 d'utiliser comme durcisseurs des mélanges de parties en poids identiques de silicate d'éthyle (28% de SiO_2), de silicate d'éthyle polymère (40% de SiO_2), et de dibutyl dilaurate d'étain. En considérant le poids total, on utilise environ 0,1 à 10% de ce mélange. Avec de tels systèmes, il se produit un durcissement déjà lors du mélange des deux composants, de sorte que ceux-ci
35 présentent une stabilité à l'air lorsqu'ils sont séparés.

Le phosphate de trioctyle présente la faible volatilité désirée et, au bout de 24h à 90°C, les masses d'étanchéité ne sont affectées, par exemple, que par une perte de poids inférieure à 0,7%. La faible viscosité, qui est seulement d'environ 15 cPo à 20°C, présente, par comparaison à la plus forte

viscosité des huiles de silicones, l'avantage de permettre la réalisation de masses d'étanchéité très peu visqueuses qui peuvent, par conséquent, être plus facilement exprimées de l'emballage correspondant.

Le phosphate de trioctyle possède d'autres avantages, à savoir sa combustibilité
5 réduite et sa plus faible densité qui est de 0,02 g/cm³ à 20°C par comparaison à la densité des huiles de silicones qui est de 0,97 g/cm³ à 20°C, ce qui se traduit à volume égal par une diminution de poids et, par conséquent, par une économie sensible. Il est particulièrement important que le phosphate de trioctyle permette d'obtenir des masses d'étanchéité possédant une très bonne
10 souplesse à basse température, ce qui est particulièrement intéressant notamment dans le domaine de la construction.

Des masses d'étanchéité conformes à l'invention et qui contiennent comme plastifiants, en plus des huiles de silicones, jusqu'à environ 50% de phosphate de trioctyle, donnent lieu à une bonne adhérence sur des métaux et sur du verre.
15 Enfin, une propriété importante en pratique consiste en ce que le module à 100% des masses d'étanchéité diminue lorsque la teneur en phosphate de trioctyle croît.

Les résultats décrits ci-dessus n'étaient pas prévisibles auparavant. D'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 26 84 336, on connaissait évidemment des lubrifiants formés de mélanges d'huiles de silicones et de phosphates d'alkyles contenant de 3 à 10 atomes de carbone dans les radicaux alkyles.
20 Cependant, on n'aurait pas pu en déduire que précisément le phosphate de trioctyle, à la différence des autres phosphates de trialckyles, constituerait un plastifiant particulièrement efficace pour des masses d'étanchéité aux silicones à base d'organopolysiloxanes comportant des groupes extrêmes réactifs et permettrait d'obtenir dans ces systèmes des avantages impossibles à atteindre par le passé.
25

On peut mélanger aux masses d'étanchéité selon l'invention un solvant inerte destiné à améliorer la transparence, à abaisser le poids spécifique et à faciliter l'éjection du produit. Comme solvant, on peut employer des
30 hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des esters, des cétones et des hydrocarbures halogénés en quantités comprises entre environ 0,1 et 10% en poids, de préférence entre environ 1 et 4% en poids. Une telle addition de solvant n'a aucune influence négative sur le durcissement, l'adhérence, le module et
35 les autres propriétés essentielles des masses d'étanchéité. La réduction de volume est maintenue dans les limites classiques pour de telles petites additions de solvant.

En outre, les masses selon l'invention contiennent des additifs classiques; notamment des agents thixotropiques ainsi que des charges et des pigments. Egalement, il est fréquemment avantageux d'ajouter des adhésifs et des stabilisateurs.

On va maintenant expliquer de façon plus détaillée la présente invention en référence aux exemples qui vont suivre et qui ont pour but de définir la préparation de différentes masses d'étanchéité conformes à l'invention. Dans tous les exemples, on a utilisé un mélangeur planétaire pouvant être mis sous vide pour la fabrication des masses d'étanchéité à l'écart de l'air et de l'humidité.

EXEMPLE 1

On a ajouté à 43g d'un organopolysiloxane difonctionnel d'une viscosité d'environ 50 000 cPo à 20°C, 10g d'huile de silicones d'une viscosité de 10 000 cPo à 20°C, et 4g de phosphate de trioctyle, et on a mélangé l'ensemble avec 6g de méthyltriactoxysilane. Ensuite, on a mélangé 5g de silice à forte dispersion et 32g de carbonate de calcium. Au bout de 10 mn d'agitation sous vide, on a ajouté 0,08g de dibutyldiacétate d'étain, puis on a effectué encore une agitation durant 10 mn sous vide.

On a obtenu une masse d'étanchéité pâteuse, cohérente, blanche et facile à éjecter, qui a été immédiatement introduite dans des cartouches, ces dernières étant ensuite obturées de façon étanche à l'air. Au bout de 6 mois, on a constaté que la masse d'étanchéité était stable au stockage.

Un échantillon exprimé de la cartouche a donné lieu, au bout d'environ 10 mn d'exposition à l'air, à la formation d'une peau, et il a durci au bout de 24h sur une profondeur de 3 à 5 mm. La masse a donné lieu à une très bonne adhérence sur le verre, aussi bien avant qu'après la réticulation; elle a présenté une dureté shore A d'environ 30 unités et n'a produit aucune coloration lors d'une irradiation avec une lumière ultraviolette.

On a trouvé pour le module à 100% une valeur de 3 kg/cm² et pour l'allongement à la rupture une valeur de 400% (éprouvette normalisée). Un contrôle de migration conforme à la Norme allemande DIN 52453 n'a donné aucun résultat négatif.

Par comparaison à une masse d'étanchéité contenant exclusivement une huile de silicones comme plastifiant et ayant, par ailleurs, une structure identique, le produit durci a présenté une élasticité bien meilleure;

EXEMPLE 2

On a modifié la composition de l'Exemple 1 de façon à séparer une masse durcissant sous l'action d'amine. A cet effet, on a mélangé 120g d'un polysiloxane difonctionnel (viscosité d'environ 80 000 cPo à 20°C), 40g d'un

- polysiloxane difonctionnel (viscosité d'environ 20 000 cPo à 20°C), 30g d'huile de silicones (viscosité d'environ 35 cPo à 20°C), 60g de phosphate de trioctyle et 15g de silice fortement dispersée, et on a brassé le mélange jusqu'à ce qu'il devienne parfaitement lisse. Ensuite, on a mélangé 200g de carbonate de calcium
- 5 on a produit une réticulation avec 5g de tamis moléculaires de Na à 4 Angströms. Puis, on a incorporé à la masse un mélange d'agents de réticulation se composant de 5g de méthyltris(cyclohexylamino)-silane, de 15g de méthyltris(sec.-butylamino)-silane, et de 1g d'amine tertiaire.
- 10 Après dégazage, on a introduit le mélange blanc ainsi obtenu dans un tube. On a déterminé la stabilité au stockage, la compatibilité avec le plastifiant (pas d'exsudation) ainsi que les propriétés connues pour les masses d'étanchéité aux silicones. Cette masse d'étanchéité s'est également caractérisée par une élasticité particulièrement bonne par comparaison à une autre masse contenant
- 15 exclusivement une huile de silicones.

EXEMPLE 3

- On a produit une réticulation de 28g du polymère de l'Exemple 1 avec 4g de phosphate de trioctyle, 8g d'une huile de silicones (viscosité d'environ
- 20 1000 cPo à 20°C), 4g de silice fortement dispersée, 50g de carbonate de calcium et 4g de méthyltris-(sec.-butanonoximo)-silane.

- Au bout d'une période de mélange d'environ 10 mn, on a ajouté 0,5g de dibutylaurate d'étain et on a effectué une homogénéisation en opérant sous vide durant 5 mn. L'essai de cette masse d'étanchéité a fait à nouveau ressortir,
- 25 pour toutes les propriétés contrôlées dans l'Exemple 1, une compatibilité avec une masse se composant exclusivement d'une huile de silicones.

- Le module de tels systèmes de cétoxime, qui est typiquement élevé par comparaison à celui d'un système d'amine conforme à l'Exemple 2 ou à celui d'un système d'acétate conforme à l'Exemple 1, est réduit de la manière désirée
- 30 par le phosphate de trioctyle. On a trouvé une dureté shore A de 15 unités, mais cependant une dureté de 30 unités pour un échantillon de comparaison contenant exclusivement une huile de silicones.

- On a constaté que les masses d'étanchéité des Exemples 1 à 3 présentaient, sous l'action d'une lumière ultraviolette la même stabilité que les échantillons
- 35 de comparaison contenant exclusivement une huile de silicones à la place du phosphate de trioctyle.

EXEMPLE 4

On a ajouté à la masse d'étanchéité de l'Exemple 1, 2% de benzène (fraction comprise entre 100 et 140°C), et on n'a pas constaté de modifications des propriétés indiquées dans l'Exemple 1, y compris la stabilité au stockage, par
5 comparaison à celles d'une masse exempte de solvant.

EXEMPLE 5

On a préparé une masse de moulage aux silicones à deux composants.
Pour produire le premier composant servant de masse de base, on a mélangé
10 75g d'un organopolysiloxane difonctionnel (viscosité de 18 000 cPo, à 20°C),
15g de phosphate de trioctyle,
40g de farine de quartz,
2,5g d'huile de Baysilone 3031
0,5g d'eau.
15 On a formé le second composant, à savoir le durcisseur, de parties identiques de
dibutyl laurate d'étain, de silicate d'éthyle monomère contenant environ 28%
de SiO₂ et de silicate d'éthyle polymère contenant environ 40% de SiO₂.
Après mélange du premier composant avec 3% de durcisseur, le mélange a réagi
au bout d'un temps de traitement de 2 à 5h, et pendant une période de 10 à 30h
20 à la température ambiante, pour former une masse élastique moulable.
On a obtenu une dureté shore A d'environ 20 unités et une bonne résistance à
la flexion. Le produit durci n'a présenté aucune surface collante.

EXEMPLE 6

25 A titre de comparaison, on a préparé deux masses d'étanchéité en mélangeant
pour chacune d'elles 28,0 parties en poids d'un organopolysiloxane, d'une vis-
cosité d'environ 80 000 cPo, 4,0 parties en poids d'un organopolysiloxane d'une
viscosité d'environ 20 000 cPo, 36,2 parties en poids de craie, et 5,0 parties
en poids de bioxyde de titane.
30 On a en outre incorporé aux masses d'étanchéité 0,8 parties en poids de tamis
moléculaires (4 Angströms), et 4,0 parties en poids d'un cyclohexylamine silane
ou un mélange de 3 parties de sec-butylamine silane et d'une partie de cyclo-
hexylamine silane servant de durcisseur.
En outre, on a incorporé à la masse d'étanchéité A servant de comparaison,
35 22,0 parties en poids d'un mélange formé de 90,9% en poids d'une huile de
silicones et de 9,1% en poids de silice (Aérosil), alors qu'on a incorporé à la
masse d'étanchéité B selon l'invention 22,0 parties en poids d'un mélange formé
de 45,415% en poids de phosphate de trioctyle,
de 45,415% en poids d'une huile de silicones, et
40 de 9,17 % en poids de silice (Aérosil).

On a comparé entre elles les propriétés des deux masses d'étanchéité, et on a obtenu les résultats consignés dans le Tableau suivant:

	Propriétés contrôlées	A	B
5	• Dureté Shore A	16	24
	• Quantités éjectées au bout de 24 mn (3,5 mm, 3 atm, 15 mn à 20°C), en g	41,7	25-30
10	• Stockage normal pendant 3 semaines à la température ambiante:		
	~aluminium anodisé, module à 100%	2,1	3,0
	~verre, module à 100%..	2,1	3,1

15 Pour l'aluminium anodisé, la masse A a donné lieu à une rupture de cohésion de 60%/40%, et pour le verre à une rupture de cohésion de 35%/30%; par contre, la masse d'étanchéité B selon l'invention a donné lieu dans les deux cas à une rupture de cohésion de 100%.

20 Les valeurs indiquées ci-dessus montrent nettement que, lors de l'incorporation du phosphate de trioctyle, on obtient une amélioration importante de propriétés.

25 Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux exemples et modes de mise en oeuvre mentionnés ci-dessus; elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDEICATIONS

- 1.- Masse d'étanchéité aux silicones à un composant durcissant en présence d'humidité et à base d'organopolysiloxanes comportant des groupes extrêmes réactifs, de plastifiants et d'additifs classiques et qui contient des acétoxy-silanes, des aminosilanes et des cétoximes comme agents de réticulation, caractérisée en ce qu'elle contient comme plastifiants un mélange formé de 0 à 75% en poids d'une huile de silicones et de 100 à 25% en poids de phosphate de trioctyle.
- 2.- Masse d'étanchéité selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient, pour 100 parties en poids d'organopolysiloxane, de 10 à 150, et de préférence de 20 à 50 parties en poids de plastifiant.
- 3.- Masse d'étanchéité selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient en outre de 0,1 à 10% en poids d'un solvant inerte.
- 4.- Masse de moulage aux silicones à deux composants à base:
- a) d'organopolysiloxanes difonctionnels, deplastifiants et d'additifs classiques, et
 - b) de durcisseurs,
- caractérisée en ce qu'elle contient comme plastifiants un mélange de 0 à 75% en poids d'une huile de silicones et de 100 à 25% en poids de phosphate de trioctyle.
- 5.- Masse de moulage selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle contient, pour 100 parties en poids d'organopolysiloxane, de 10 à 150, et de préférence de 20 à 150 parties en poids de plastifiants.

THIS PAGE BLANK (USPTO)